

PN : JP 08332772 19961217

AN : JP 07139459 19950606

ICM : B41M- 05/26

PA : MITSUBISHI CHEM CORP

IN : MAEDA SHUICHI

IN : HORIE MICHIKAZU

ET : OPTICAL RECORDING MEDIUM

PURPOSE: To eliminate the aging change by incorporating metal-containing azo compound containing specific azo compound and metallic salt in a light absorption layer and forming a light reflecting layer of a thin film of **silver** or **silver** alloy in an **optical recording** medium obtained by sequentially laminating the absorption layer, the reflecting layer and a protective layer on a transparent board.

CONSTITUTION: The **optical recording** medium is obtained by sequentially laminating a light absorption layer, a light reflecting layer and a protective layer on a transparent board. In the medium, the absorption layer contains metal- containing azo compound containing azo compound represented by a formula and metallic salt. The reflecting layer is made of a thin film of **silver** or **silver** alloy. In the formula, R1 and R2 are independently hydrogen atom, alkyl group, aryl group, alkenyl group or cycloalkyl group which may be substituted, the R1 and R2 are cyclized to form a hydrocarbon ring or a heterocyclic ring, and the rings A and B may each has a substituent group. X is hydroxy group, carboxylic acid group, sulfonic group or their salts.

COPYRIGHT: (C)1996, JPO

Disk Number : MIJP9612PAJ

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-332772

(43)公開日 平成8年(1996)12月17日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/26		7416-2H	B 4 1 M 5/26	Y
G 1 1 B 7/24	5 1 6	8721-5D	G 1 1 B 7/24	5 1 6
	5 3 8	8721-5D		5 3 8 E

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 14 頁)

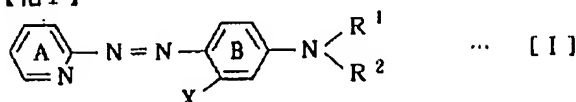
(21)出願番号	特願平7-139459	(71)出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22)出願日	平成7年(1995)6月6日	(72)発明者	前田 修一 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
		(72)発明者	堀江 通和 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
		(74)代理人	弁理士 長谷川 曉司

(54)【発明の名称】 光記録媒体

(57)【要約】

【構成】 透明基板上に光吸収層、光反射層および保護層を順次積層してなる光記録媒体において、該光吸収層が下記一般式〔I〕で示されるアゾ化合物と金属塩から形成される含金属アゾ化合物を含有し、かつ該光反射層が銀または銀合金の薄膜よりなることを特徴とする光記録媒体。

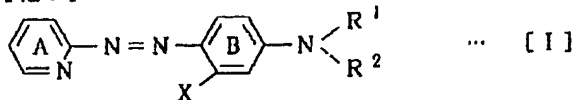
【化1】



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基板上に光吸収層、光反射層および保護層を順次積層してなる光記録媒体において、該光吸収層が下記一般式〔I〕で示されるアゾ化合物と金属塩から形成される含金属アゾ化合物を含有し、かつ該光反射層が銀または銀合金の薄膜よりなることを特徴とする光記録媒体。

## 【化1】



(式中、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> はそれぞれ独立して、水素原子、置換されていてもよい、アルキル基、アリール基、アルケニル基またはシクロアルキル基を表わし、R<sup>1</sup> と R<sup>2</sup> は環化して炭化水素環または複素環を形成していてもよい。環Aおよび環Bは置換基を有していてもよい。Xはヒドロキシ基、カルボン酸基、スルホン酸基またはこれらの塩を表わす。)

【請求項2】 光吸収層が、含金属アゾ化合物以外の他の有機色素としてシアニン系色素を含有する請求項1に記載の光記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は光記録媒体に関する。詳しくは、有機色素を用いた追記型のコンパクトディスクに好適な光記録媒体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】光ディスクは従来の記録媒体と比べて記録容量が大きく、ランダムアクセスも可能なことから、オーディオソフト、コンピュータソフト、ゲームソフト、電子出版用などの再生専用の媒体として広く用いられている。これに対して、種々の記録原理に基づいた有機記録層や無機記録層を備えた追記型や書換型の記録可能光ディスクが開発され一部は実用化に至っている。

【0003】その中のひとつに記録可能コンパクトディスク(CD-WO)があり、追記記録が可能であると共に、再生専用コンパクトディスクと同等の反射率を示すため、記録後に再生専用コンパクトディスクプレイヤー、ドライブで再生可能であるという特徴を持つ。この記録可能コンパクトディスクは、通常案内溝を有する透明基板上にシアニン色素等の有機色素からなる光吸収層、金属からなる光反射層および紫外線硬化樹脂からなる保護層を順次設けることにより作製され、記録は、1μm程度に絞込まれたレーザービームを用いたヒートモードによる光吸収層およびそれに隣接する層の変形・変質などにより行われている。近年一層の高密度化を狙って、トラックピッチを1μm未満にし、使用レーザー光波長を600~680nmとした高密度コンパクトディスク規格が提唱されている。(日経エレクトロニクス、1995、2月27日号、p87-100)このよ

うな高密度規格においても同様に記録可能な媒体が求められている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】既に実用化・市販されている記録可能コンパクトディスクでは、光反射層として読み出しレーザー光の波長(780nm近傍)に対して65%以上の高反射率と高耐腐食性を得るために金および金を主成分とする合金が使用されているものが多いが、金が高価であるためコストの上で大きな問題となっている。また、金では今後主流となると考えられる波長700~600nmのレーザー光に対しては、むしろ反射率が低下する傾向がある。

【0005】これらの波長ではむしろ安価で金並みの高反射率を有する銀、銅、アルミニウムなどの金属およびそれらを主成分とする合金を光反射層として用いることも考えられるがその場合には、隣接する光吸収層の有機色素が光反射層の腐食を促進して、エラー増加や記録感度の低下などのディスク特性の経時変化を起しやすくなるため、使用環境に対して十分な信頼性のある記録可能コンパクトディスクの作製が困難であった。

【0006】本発明は上記従来の問題点を解決し、波長700~600nmの短波長を利用した高密度のコンパクトディスクに適した光反射層である銀または銀合金膜を使用し、光記録媒体の寿命・信頼性を損なうことなく、高密度記録が可能でかつ低コストの光記録媒体を提供することを目的としている。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】既に述べたように、高耐食性を有する金の代わりに銀、銅、アルミニウムおよびそれらを主成分とする合金を光反射層として用いた場合には、光吸収層と光反射層の界面から光反射層の腐食が促進され、エラー増加や記録感度の低下などのディスク特性の経時変化を起しやすという問題があった。そこで、本発明者らは上述した問題点を克服するために、波長700~600nm領域において有効な光反射層材質と有機色素の組合せについて鋭意検討を行った結果、光反射層を銀または銀を主成分とする合金の薄膜とした場合には比較的高い反射率(少なくとも30%)を得ることが容易で、かつ光吸収層を構成する有機色素にさらに含金属アゾ色素を添加することにより、ディスク特性の経時変化を大幅に抑制できるという知見を得るに至った。

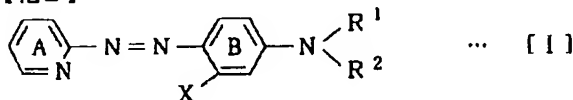
【0008】しかし一方で、光吸収層を構成する有機色素に含金属アゾ化合物を添加した場合、光吸収層を構成する有機色素に元来固有の記録再生特性が損なわれる場合があったため、更に有効な含金属アゾ化合物について検討を加えた結果、一般式〔I〕で示されるアゾ化合物と金属塩から形成される含金属アゾ化合物を光吸収層に用いた場合、記録再生特性の変化が少なく、銀または銀合金の薄膜よりなる光反射層の腐食を抑制するばかりで

なく、光吸収層の結晶化や光劣化を抑制し、耐高温高湿性をも向上させることが判明し、本発明を完成させた。

【0009】即ち、本発明の要旨は、透明基板上に光吸収層、光反射層および保護層を順次積層してなる光記録媒体において、該光吸収層が一般式〔I〕で示されるアゾ化合物と金属塩から形成される含金属アゾ化合物を含有し、かつ該光反射層が銀または銀合金の薄膜よりなることを特徴とする光記録媒体に存する。

【0010】

【化2】



(式中、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> はそれぞれ独立して、水素原子、置換されていてもよい、アルキル基、アリール基、アルケニル基またはシクロアルキル基を表わし、R<sup>1</sup> と R<sup>2</sup> は環化して炭化水素環または複素環を形成していてもよい。環Aおよび環Bは置換基を有していてもよい。Xはヒドロキシ基、カルボン酸基、スルホン酸基またはこれらの塩を表わす。)

これらの色素は特に、700～600nmにおいて、良好な吸収特性、屈折率を有する。

【0011】以下に、本発明の光記録媒体を詳細に説明する。本発明に用いられる透明基板としては、ポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル、非晶性ポリオレフィンなどのプラスチックまたはガラスが挙げられる。これらの透明基板は、好ましくは厚み0.4～1.4mmでスパイラル状に案内溝を形成したものが用いられる。本発明の光記録媒体は、光吸収層が前記一般式〔I〕で示されるアゾ化合物と金属塩から形成される含金属アゾ化合物を含有することを特徴とする。

【0012】一般式〔I〕において、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は、それぞれ独立して、水素原子、置換されていてもよい、アルキル基、アリール基、アルケニル基またはシクロアルキル基を表し、さらに詳しくは、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は、それぞれ独立して水素原子；メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基、sec-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-デシル基、n-ドデシル基、n-オクタデシル基等の炭素数1～20のアルキル基、好ましくは炭素数1～10のアルキル基、より好ましくは炭素数1～6のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等の炭素数6～12のアリール基；ビニル基、1-プロペニル基、アリル基、イソプロペニル基、2-ブテニル基、1,3-ブタジエニル基、2-ペンテニル基等の炭素数2～10のアルケニル基；またはシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の炭素数3～10のシクロアルキル基を表す。かかる炭素数

1～20のアルキル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数2～10のアルケニル基および炭素数3～10のシクロアルキル基は、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、n-ヘプチルオキシ基、n-オクチルオキシ基、n-デシルオキシ基等の炭素数1～10のアルコキシ基；メトキシメトキシ基、エトキシメトキシ基、プロポキシメトキシ基、メトキシエトキシ基、エトキシエトキシ基、プロポキシエトキシ基、メトキシプロポキシ基、エトキシプロポキシ基、メトキシブトキシ基、エトキシブトキシ基等の炭素数2～12のアルコキシアルコキシ基；メトキシメトキシメトキシ基、メトキシメトキシエトキシ基、メトキシエトキシメトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基、エトキシメトキシメトキシ基、エトキシエトキシエトキシ基、エトキシエトキシメトキシ基、エトキシエトキシエトキシ基等の炭素数3～15のアルコキシアルコキシアルコキシ基；アリルオキシ基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等の炭素数6～12のアリール基；フェノキシ基、トリルオキシ基、キシリルオキシ基、ナフチルオキシ基等の炭素数6～12のアリールオキシ基；シアノ基；ニトロ基、ヒドロキシ基；テトラヒドロフリル基；メチルスルホニルアミノ基、エチルスルホニルアミノ基、n-プロピルスルホニルアミノ基、イソプロピルスルホニルアミノ基、n-ブチルスルホニルアミノ基、tert-ブチルスルホニルアミノ基、sec-ブチルスルホニルアミノ基、n-ペンチルスルホニルアミノ基、n-ヘキシルスルホニルアミノ基等の炭素数1～6のアルキルスルホニルアミノ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、n-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニル基、sec-ブトキシカルボニル基、n-ペンチルオキシカルボニル基、n-ヘキシルオキシカルボニル基等の炭素数2～7のアルコキシカルボニル基；メチルカルボニルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、n-プロピルカルボニルオキシ基、イソプロピルカルボニルオキシ基、n-ブチルカルボニルオキシ基、tert-ブチルカルボニルオキシ基、sec-ブチルカルボニルオキシ基、n-ペンチルカルボニルオキシ基、n-ヘキシルカルボニルオキシ基等の炭素数2～7のアルキルカルボニルオキシ基；メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、n-プロポキシカルボニルオキシ基、イソプロポキシカルボニルオキシ基、n-ブトキシカルボニルオキシ基、tert-ブトキシカルボニルオキシ基、sec-ブトキシカルボニルオキシ基、n-ペンチルオキシカルボニルオキシ基、n-ヘキシルオキシカルボニルオキシ基等の炭素数2～7のアルコキシカルボニルオキシ

基等で置換されていてもよい。

【0013】又、 $R^1$ 、 $R^2$  は環化して、炭化水素環または複素環を形成していてもよい。これらの中でも特に炭素数1～5のアルキル基が好ましい。前記一般式

【I】において、Xで表わされるヒドロキシ基、カルボン酸基、スルホン酸基の塩としては、 $Na^+$ 、 $Li^+$ 、 $K^+$  等の無機系の陽イオンもしくは $P^+$ （フェニル）、 $N^+$ （ $C_2H_5$ ）、 $N^+$ （ $C_4H_9$ （n））、（フェニル- $N^+$ ）（ $CH_3$ ）<sub>3</sub> 等の有機系の陽イオン等のカチオンを表す。

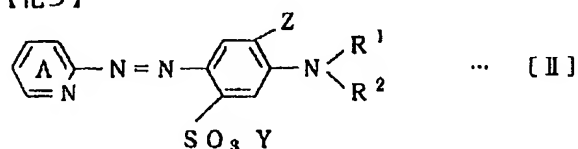
【0014】金属塩の金属は、配位子であるアゾ系化合物とキレート化合物を形成する能力を有する金属であれば特に制限されないが、ニッケル、コバルト、鉄、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銅、オスミウム、イリジウム、白金、ジルコニウム等の遷移元素が好ましく、特にニッケル、コバルト、パラジウムが好ましい。環Aは置換基を有していてもよく、かかる置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、チオアルコキシ基、アリールチオ基、アリールオキシ基、アラルキル基、アリール基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、エステル基、カルバモイル基、アシル基、アシルアミノ基、スルファモイル基、スルフィン酸基、アミノ基、ヒドロキシル基、フェニルアゾ基、ピリジノアゾ基、ビニル基等が挙げられ、これらの置換基は更に置換基を有していてもよい。これらの置換基の中で好ましいものとしては、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換基を有していてもよい、炭素数1～25のアルキル基、炭素数1～25のアルコキシ基、炭素数1～25のチオアルコキシ基、炭素数6～30のアリールチオ基、炭素数1～25のアルキルスルファモイル基、炭素数6～30のフェニルスルファモイル基、炭素数1～25のアルキルスルフィン酸基、炭素数6～30のフェニルスルフィン酸基、炭素数6～30のピリジノアゾ基、炭素数2～26のエステル基、炭素数2～26のアルキルカルバモイル基、炭素数6～30のフェニルカルバモイル基、炭素数2～26のアシル基、炭素数1～25のアシルアミノ基、 $-NR^3R^4$ （ $R^3$  および $R^4$  は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよい、炭素数1～25のアルキル基またはフェニル基を表し、 $R^3$  および $R^4$  は互いに結合して5員環もしくは6員環を形成してもよい。）、 $-CR^5=C(CN)R^6$ （ $R^5$  は、水素原子または炭素数1～6のアルキル基を表し、 $R^6$  はシアノ基または炭素数2～7のアルコキシカルボニル

基を表す。）等が挙げられ、より好ましくはハロゲン原子等の置換基を有していてもよい、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数1～10のチオアルコキシ基、ハロゲン原子が挙げられる。

【0015】環Bは、 $-NR^1R^2$  基および-X基以外に置換基を有していてもよく、かかる置換基としては、アルキル基、好ましくは炭素数1～10のアルキル基；アルコキシ基、好ましくは炭素数1～10のアルコキシ基；ハロゲン原子等が挙げられ、これらのアルキル基、アルコキシ基等の置換基は更にハロゲン原子などの置換基を有していてもよい。本発明における好ましい化合物の一つの態様として、下記一般式【II】

【0016】

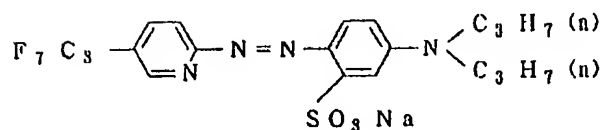
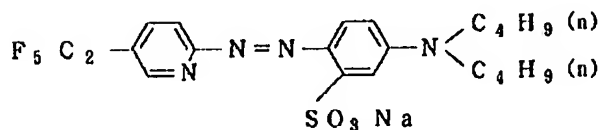
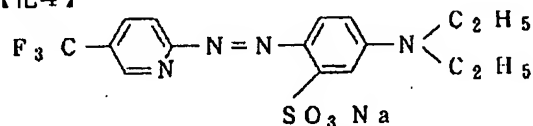
【化3】



20 （式中、Yは水素原子、無機系の陽イオン、有機系の陽イオン等のカチオンを表わし、Zは水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子を表わす。）で示されるモノアゾ化合物と金属塩との金属キレート化合物が挙げられる。ここで、一般式【I】のモノアゾ化合物について、好ましい具体例を下記に示す。

【0017】

【化4】



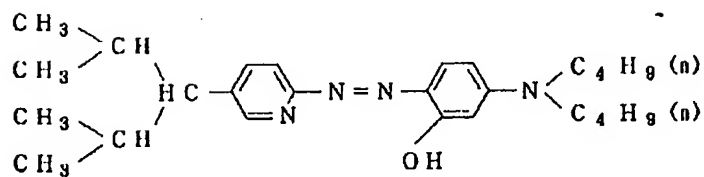
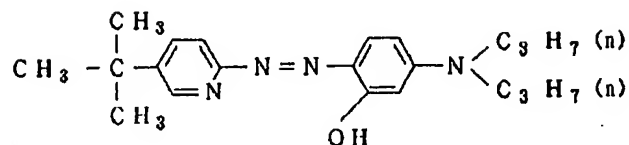
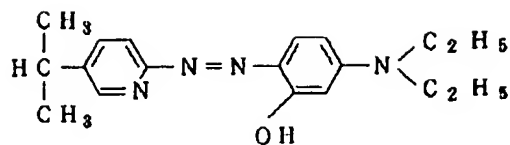
【0018】

【化5】

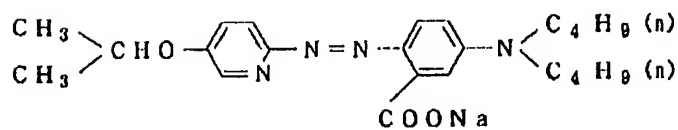
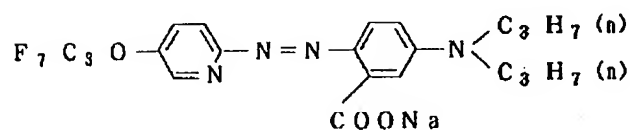
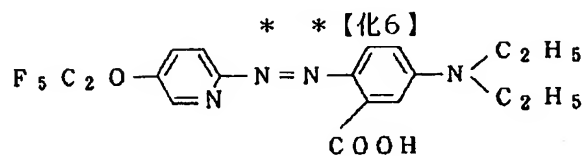
40

7

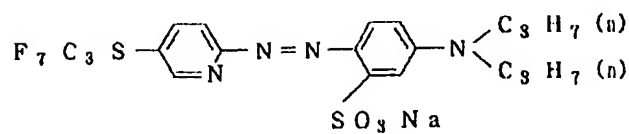
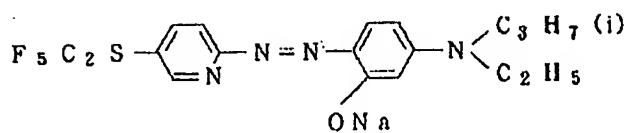
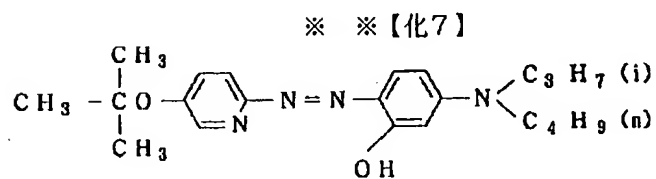
8



【0019】



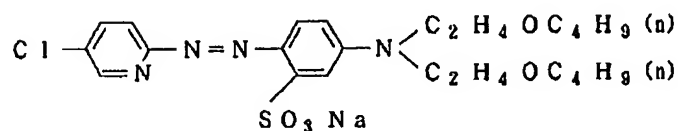
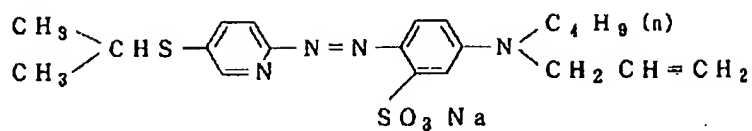
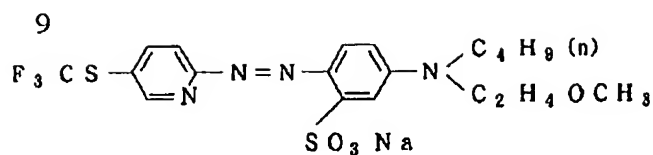
【0020】



【0021】

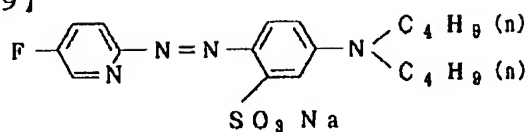
★ ★ 【化8】

10



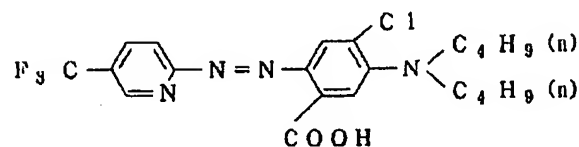
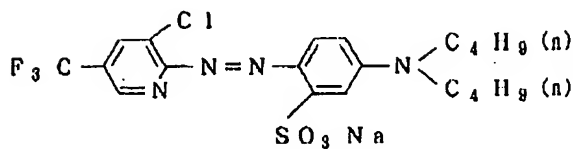
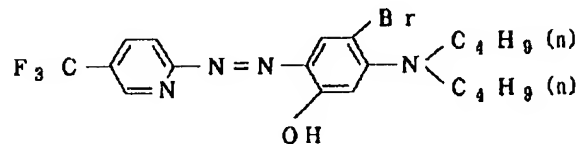
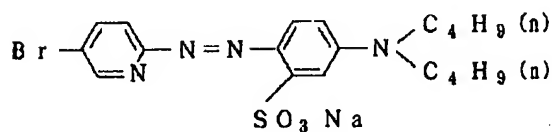
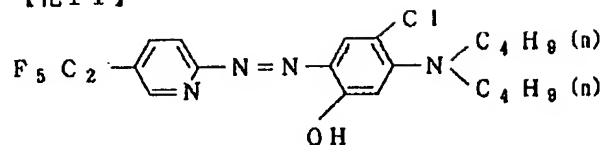
【0022】

【化9】



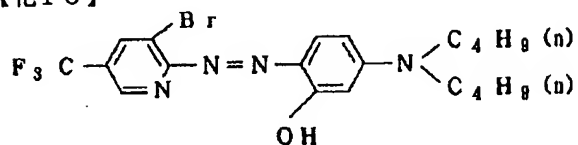
\*【0024】

【化11】



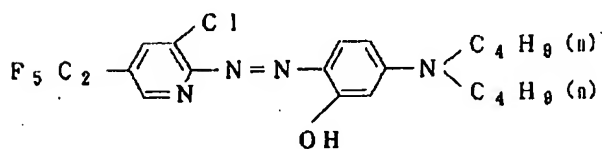
【0023】

【化10】

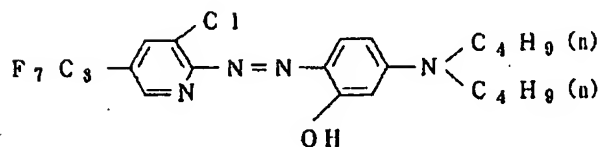


30 【0025】

【化12】



40

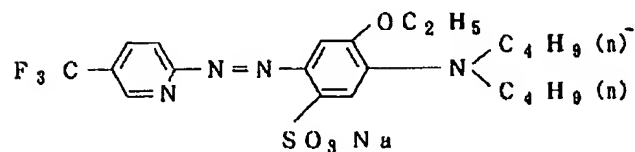
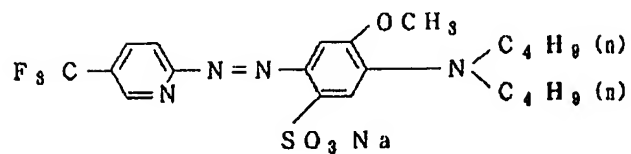
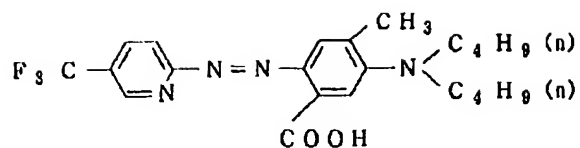


\*

(7)

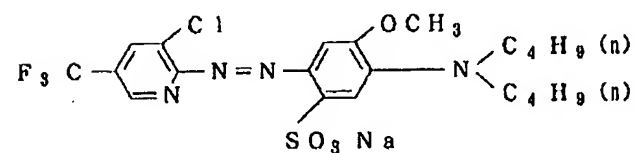
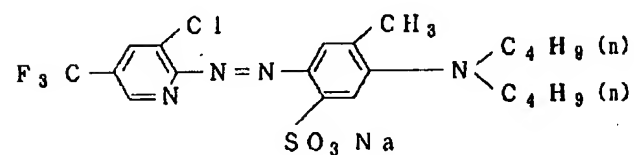
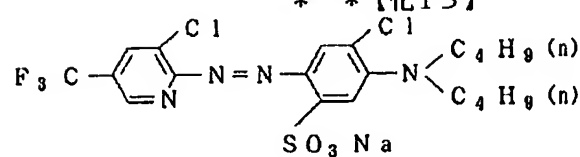
11

12



【0026】

\* \* 【化13】

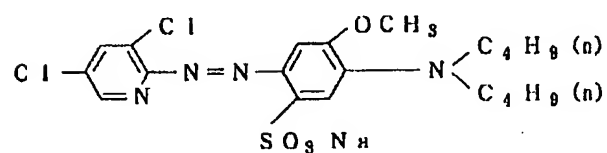
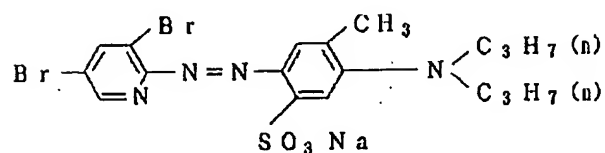
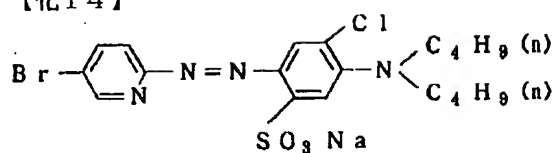


【0027】

30※【0028】

【化14】

【化15】



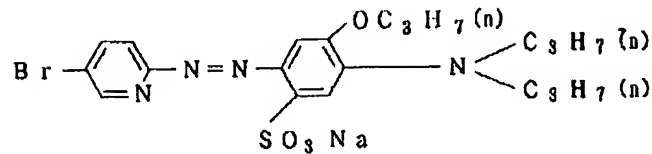
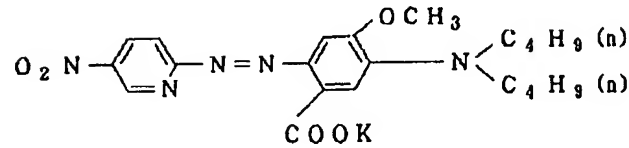
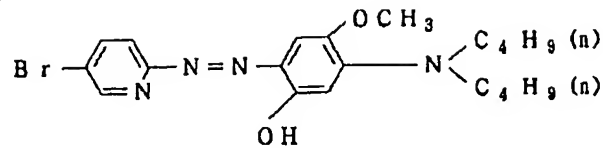
40

※



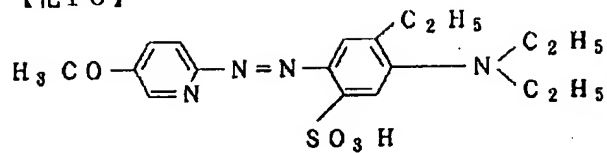
13

14



【0029】

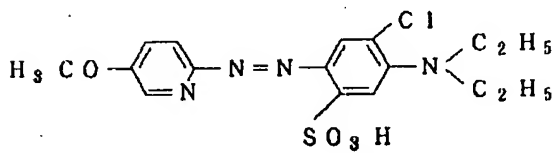
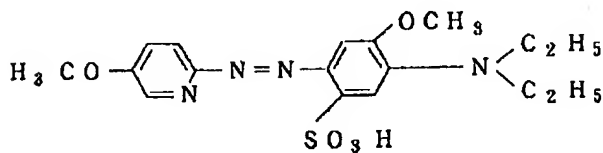
【化16】



\*【0031】ここで、含金属アゾ化合物について、特に好ましい $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、環Aの置換基、環Bの置換基（ $-\text{NR}^1$   $\text{R}^2$  基および $-X$ 基以外のもの）、 $X$ および金属塩の金属の組み合わせを表-1に示す。

【0032】

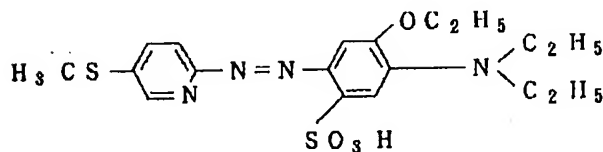
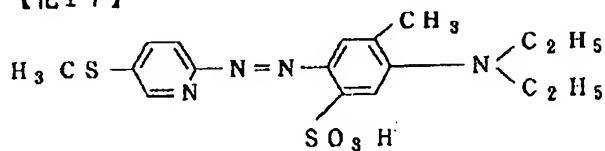
20 【表1】



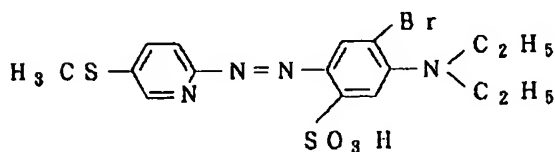
30

【0030】

【化17】



40



\*

表-1

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	環Aの置換基	環Bの置換基	X	金属塩の金属
置換基を有していてもよい 炭素数1〜5の アルキル基	置換基を有していてもよい 炭素数1〜5の アルキル基	置換基を有していてもよい 炭素数1〜10の アルキル基	水素原子	ヒドロキシ基 カルボン酸基	遷移金属
			置換基を有していてもよい 炭素数1〜10の アルキル基		
			置換基を有していてもよい 炭素数1〜10の アルコキシ基		
			ハロゲン原子		
		置換基を有していてもよい 炭素数1〜10の アルコキシ基	水素原子	スルホン酸基	
			置換基を有していてもよい 炭素数1〜10の アルキル基		
			置換基を有していてもよい 炭素数1〜10の アルコキシ基		
			ハロゲン原子		
		置換基を有していてもよい 炭素数1〜10の チオアルコキシ基	水素原子	および これらの塩	
			置換基を有していてもよい 炭素数1〜10の アルキル基		
			置換基を有していてもよい 炭素数1〜10の アルコキシ基		
			ハロゲン原子		
		ハロゲン原子	水素原子		
			置換基を有していてもよい 炭素数1〜10の アルキル基		
			置換基を有していてもよい 炭素数1〜10の アルコキシ基		
			ハロゲン原子		

【0033】含金属アゾ化合物は、単独あるいは数種類を混合して用いてもよい。光吸収層に用いられる含金属アゾ化合物以外の他の有機色素としては、シアニン系色素、スクアリリウム系色素、クロコニウム系色素、アズレニウム系色素、トリアリールアミン系色素、アントラキノ系色素、ジチオール金属錯塩系色素、インドアニリン金属錯体色素、フタロシアニン系色素、ナフトロシアニン系色素、分子間型CT色素などが用いられるが、シアニン系色素、フタロシアニン系色素、その中でもシアニン系色素、特にインドレニン系シアニン色素が好ましく用いられる。

【0034】含金属アゾ化合物以外の他の有機色素は、それぞれ単独あるいは数種類を混合して用いてもよい。光吸収層への含金属アゾ化合物の混合比率は5重量%以上、より好ましくは10~90重量%とするのが効果的である。本発明の含金属アゾ化合物は通常の劣化防止剤とは異なり、含金属アゾ化合物自体が光記録材料として\*

も良好な特性を有しているため、含金属アゾ化合物の配合比を大きくしても記録再生特性の変化は少なく、有機色素に固有の特性を損ねない利点を有している。

【0035】光吸収層中には、前述した有機色素及び含金属アゾ化合物以外に、有機色素に対する劣化防止剤、バインダーなどを添加してもよい。光吸収層の形成法としては、被塗物を有機溶媒に溶解して前記透明基板上にスピンコートする方法が好ましく用いられる。光反射層には銀または銀合金の薄膜を用い、成膜にはスパッタリング法、真空蒸着法などの手法が用いられるが、特にスパッタリング法が好ましく用いられ、光反射層は、基板面に対する入射角を $\theta$ として $\theta-2\theta$ 法で測定したX線回折強度を $I_{111}$ 、(200)面によるX線回折強度を $I_{200}$ としたとき、 $I_{200}/I_{111} \leq 0.2$ となるような銀の多結晶薄膜とするのが好適である。光反射層の膜厚は50~200nmとするのが好ましい。銀合金薄膜を

17

光反射層に用いる場合、その合金組成は再生レーザー光に対して高反射率のものであれば特に限定されないが、耐食性向上のためにロジウム、パラジウム、白金、チタン、モリブデン、ジルコニウム、タンタル、タングステン、バナジウムなどの添加元素を5原子%以下の範囲で含有させてもよい。

【0036】また、光反射層の保護層側の表面に対する耐食性向上のためにトリアジンチオール系化合物、トリアジンアミン系化合物、メルカプトベンゾイミダゾール系化合物、チオジプロピオン酸エステル系化合物、ジチ

18

\*チオカルバミン酸塩から選ばれる少なくとも1種の化合物を含有させて用いてもよい。また、保護層の上には必要に応じて第二の保護層やレーベル等の印刷層を設けてもよい。

【0037】

【実施例】以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

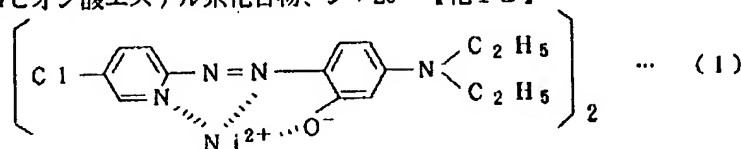
実施例1

10 透明基板として、記録可能コンパクトディスク用に画期的に蛇行したトラッキング溝を設けた直径120mm、厚さ1.2mmのポリカーボネート基板を用いた。

【0038】光吸収層は、下記構造式(1)で示される含金属アゾ化合物を2.6重量%の濃度でテトラフルオロプロパノールに溶解して、濾過した後、前記基板上にスピンコート法により成膜した。色素塗布の後、色素層中の溶媒を完全に蒸発させるために80℃のオーブン中で10分間乾燥を行った。

【0039】

【化18】

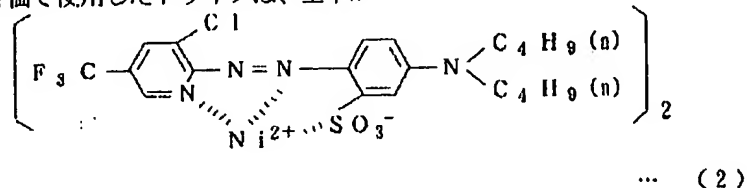


【0040】次いで、光吸収層の上に光反射層として、平均厚さ100nmの銀をDCマグネトロンスパッタ法により形成した。さらに、光反射層の上に紫外線硬化剤SD-318(大日本インキ化学(株)製)をスピンコート法により3μmの厚さで塗布し、紫外線照射装置で

紫外線を照射して硬化させて、保護層を形成した。

【0041】得られた記録可能コンパクトディスクについて、635nmの半導体レーザーでEFM信号の記録及び初期特性評価を行ったところ良好であった。温度80℃、湿度90%の条件で500時間の高温高湿試験の後、ブロックエラーレートの変化を測定したところ、わずかなエラーの増加が見られるだけであった。結果を表-2に示した。

【0042】なお、本評価で使用したドライブは、基本※



【0044】で示される含金属アゾ化合物を1.3重量%の濃度でオクタフルオロペンタノールに溶解して塗布液を調製したこと以外は、実施例1と同様に記録可能なコンパクトディスクを作製した。得られたディスクについて、実施例1と同様に試験したところ、650nm★50

※的に現行のコンパクトディスク規格に基づいた評価可能なドライブの光ヘッドのみを、635nmレーザーに変更したものである。EFM信号変調方式等は現行コンパクトディスクと同様であり、ブロックエラーレートもこの変調方式にのっとって評価した。さらに、本コンパクトディスクでは、クロック周波数及びトラックピッチをあげるにより、現行のコンパクトディスクの約半分のピッチ(0.8μm)、半分のマーク長でも良好な特性が得られた。

実施例2

下記構造式(2)

【0043】

【化19】

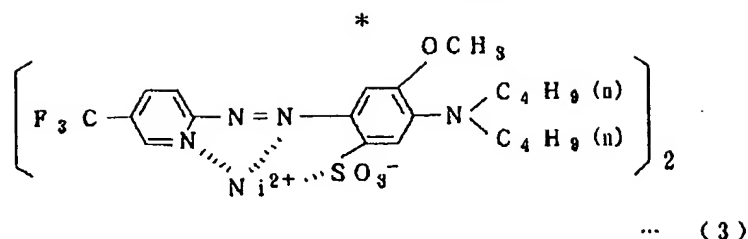
★mの半導体レーザーで、EFM信号の記録及び初期特性評価は良好であった。また、実施例1と同様に試験を行ったところ、わずかなエラーの増加が見られるだけであった。結果を表-2に示した。

実施例3

下記構造式(3)

【0045】

\*【化20】



【0046】で示される含金属アゾ化合物を1.3重量%の濃度でオクタフルオロペンタノールに溶解して塗布液を調製したこと以外は、実施例1と同様にして記録可能なコンパクトディスクを作製した。得られたディスクについて、実施例1と同様に試験したところ、650nmの半導体レーザーで、EFM信号の記録及び初期特性評価は良好であった。また、実施例1と同様に試験を行※

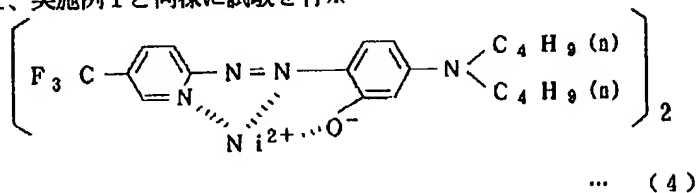
※ったところ、わずかなエラーの増加が見られるだけであった。結果を表-2に示した。

実施例4

下記構造式(4)

【0047】

【化21】



【0048】で示される含金属アゾ化合物を1.3重量%の濃度でテトラフルオロプロパノールに溶解して塗布液を調製したこと以外は、実施例1と同様にして記録可能なコンパクトディスクを作製した。得られたディスクについて、実施例1と同様に試験したところ、635nmの半導体レーザーで、EFM信号の記録及び初期特性評価は良好であった。また、実施例1と同様に試験を行★

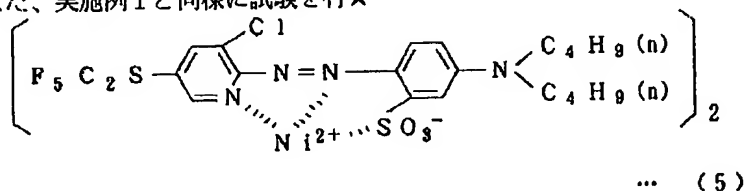
★ったところ、わずかなエラーの増加が見られるだけであった。結果を表-2に示した。

実施例5

下記構造式(5)

【0049】

【化22】



【0050】で示される含金属アゾ化合物を1.3重量%の濃度でテトラフルオロプロパノールに溶解して塗布液を調製したこと以外は、実施例1と同様にして記録可能なコンパクトディスクを作製した。得られたディスクについて、実施例1と同様に試験したところ、650nmの半導体レーザーで、EFM信号の記録及び初期特性評価は良好であった。また、実施例1と同様に試験を行☆

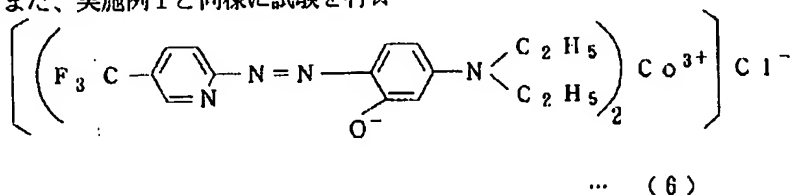
☆ったところ、わずかなエラーの増加が見られるだけであった。結果を表-2に示した。

実施例6

下記構造式(6)

【0051】

【化23】



【0052】で示される含金属アゾ化合物を1.3重量%の濃度でオクタフルオロペンタノールに溶解して塗布液を調製したこと以外は、実施例1と同様にして記録可◆

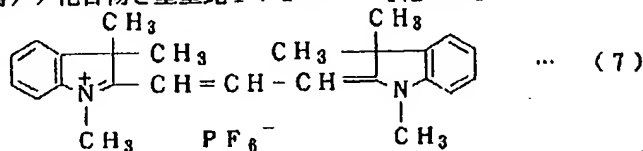
◆能なコンパクトディスクを作製した。得られたディスクについて、実施例1と同様に試験したところ、635nmの半導体レーザーで、EFM信号の記録及び初期特性

21

評価は良好であった。また、実施例1と同様に試験を行ったところ、わずかなエラーの増加が見られるだけであった。結果を表-2に示した。

## 【0053】実施例7

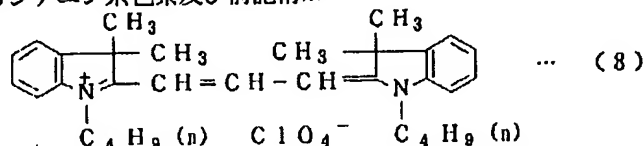
下記構造式(7)で示されるシアニン系色素及び前記構造式(1)で示される含金属アゾ化合物を重量比1:1\*



【0055】得られたディスクについて、実施例1と同様に試験したところ、635nmの半導体レーザーで、EFM信号の記録及び初期特性評価は良好であった。また、実施例1と同様に試験を行ったところ、わずかなエラーの増加が見られるだけであった。結果を表-2に示した。

## 【0056】実施例8

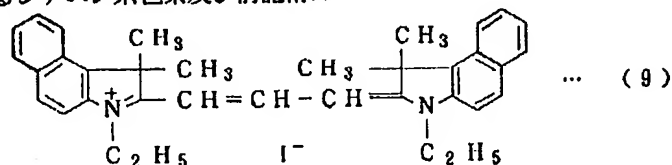
下記構造式(8)で示されるシアニン系色素及び前記構造※



【0058】得られたディスクについて、実施例1と同様に試験したところ、635nmの半導体レーザーで、EFM信号の記録及び初期特性評価は良好であった。また、実施例1と同様に試験を行ったところ、わずかなエラーの増加が見られるだけであった。結果を表-2に示した。

## 【0059】実施例9

下記構造式(9)で示されるシアニン系色素及び前記構造★



【0061】得られたディスクについて、実施例1と同様に試験したところ、650nmの半導体レーザーで、EFM信号の記録及び初期特性評価は良好であった。また、実施例1と同様に試験を行ったところ、わずかなエラーの増加が見られるだけであった。結果を表-2に示した。

## 【0062】実施例10

下記構造式(10)で示されるシアニン系色素、下記構造☆

22

\*で混合した後、該混合物を2.4重量%の濃度でテトラフルオロプロパノールに溶解して塗布液を調製したこと以外は、実施例1と同様にして記録可能コンパクトディスクを作製した。

## 【0054】

## 【化24】

※造式(4)で示される含金属アゾ化合物を重量比1:1で混合した後、該混合物を1.3重量%の濃度でテトラフルオロプロパノールに溶解して塗布液を調製したこと以外は、実施例1と同様にして記録可能コンパクトディスクを作製した。

## 【0057】

## 【化25】

★造式(5)で示される含金属アゾ化合物を重量比1:1で混合した後、該混合物を1.3重量%の濃度でテトラフルオロプロパノールに溶解して塗布液を調製したこと以外は、実施例1と同様にして記録可能コンパクトディスクを作製した。

30 【0060】

## 【化26】

☆造式(11)で示されるジチオールニッケル鉛塩系色素及び前記構造式(1)で示される含金属アゾ化合物を重量比6:1:3で混合した後、該混合物を2.4重量%の濃度でテトラフルオロプロパノールに溶解して塗布液を調製したこと以外は、実施例1と同様にして記録可能コンパクトディスクの作製を行った。

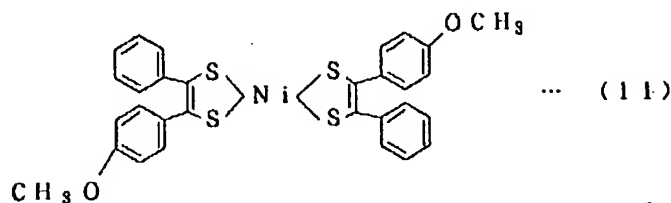
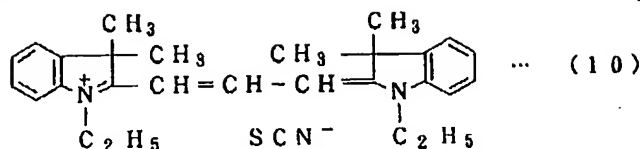
## 【0063】

## 【化27】

40

23

24



【0064】得られたディスクについて、実施例1と同様に試験したところ、635nmの半導体レーザーで、EFM信号の記録及び初期特性評価は良好であった。また、実施例1と同様に試験を行ったところ、わずかなエラーの増加が見られるだけであった。結果を表-2に示した。

#### 【0065】比較例1

前記構造式(7)で示されるシアニン系色素を2.4重量%の濃度でテトラフルオロプロパノールに溶解して塗布液を調製したこと以外は、実施例1と同様にして記録可能コンパクトディスクの作製を行った。得られたディスクについて、実施例1と同様に試験を行ったところ、大きなエラーの増加が見られた。結果を表-2に示した。

#### 【0066】比較例2

前記構造式(10)で示されるシアニン系色素及び前記構造式(11)で示されるジチオールニッケル錯塩系色素を重量比6:1で混合した後、該混合物を2.4重量%の濃度でテトラフルオロプロパノールに溶解して塗布液を調製したこと以外は、実施例1と同様にして記録可\*

\*能コンパクトディスクの作製を行った。得られたディスクについて、実施例1と同様に試験を行ったところ、大きなエラーの増加が見られた。結果を表-2に示した。

#### 【0067】比較例3

前記構造式(8)で示されるシアニン系色素を1.3重量%の濃度でテトラフルオロプロパノールに溶解して塗布液を調製したこと以外は、実施例1と同様にして記録可能コンパクトディスクの作製を行った。得られたディスクについて、実施例1と同様に試験を行ったところ、大きなエラーの増加が見られた。結果を表-2に示した。

#### 【0068】参考例

実施例1~10、比較例1~3のそれぞれにおいて、光反射層の材質を金としたこと以外は同様にして記録可能コンパクトディスクの作製を行った。得られたディスクについて、それぞれ実施例1と同様に試験を行った。結果を表-2の中で各実施例及び比較例に対応させて示した。

#### 【0069】

【表2】

表-2 高温高湿試験前後のブロックエラーレートの変化

	ブロックエラーレート (カウント/秒)			
	銀 反 射 層		金反射層 (参考例)	
	試験前	試験後	試験前	試験後
実施例1	11	15	6	9
実施例2	13	15	9	12
実施例3	9	12	8	11
実施例4	10	13	10	12
実施例5	14	17	11	13
実施例6	12	16	11	14
実施例7	9	14	10	12
実施例8	10	12	11	14
実施例9	15	17	12	14
実施例10	13	16	9	12
比較例1	10	230	10	13
比較例2	14	265	12	14
比較例3	9	511	10	12

【0070】表-2により次のことが明らかである。比較例1～3では高温高湿試験後に、光反射層の腐食に基づく多大なブロックエラーの増加が見られている。これに対して、本発明を適用した実施例1～10では、高温高湿試験後においても、ブロックエラーの増加が少なく、金を光反射層として用いた参考例の場合と同等のディスク信頼性が得られている。本発明による光記録媒体\*30

\*は、EFM変調方式の他に、短波長(700～600nm)レーザーを用いた高密度でのマーク長記録全般に適用可能である。

【0071】

【発明の効果】本発明によれば、耐久性に優れた高信頼性光記録媒体が低コストで製造可能となるため、工業上非常に有用である。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**